

74021B/41 E36 J01 ASAH 17.02.78 ASAHI CHEMICAL IND KK *J5 4110-166 17.02.78-JA-016610 (29.08.79) B01d-53/34	E(5-L2, 10-J2D, 31-F, 31-HZ, 35-U) J(1-E2A2). 6 2
<p>Simultaneous desulphurisation and de-nitrogenation of flue gas - using absorbent, contg. ferrous chelating agent, and alkali metal sulphide, the chelating agent and sulphide being recirculated</p> <p>In the simultaneous desulphurisation and de-nitrogenation of flue gas (I), (1) sulphur oxides and nitrogen oxides in (I) are absorbed using an absorbent (II) contg. ferrous chelating agent (III). (2) alkali metal sulphide (IV) is added to (part of) (II) after (1), to reduce ferric chelating agent to (III) and recover formed sulphur, and then (II) is recirculated to the step (1), (3) sulphuric acid is added to part of (II) after (1), to decompose alkali metal thiosulphate, formed sulphur and sepd. (III) are collected, SO₂ gas generated from (II) is recovered and alkali metal sulphate (V) is collected after crystallisation by concn. and cooling of the mother liquor, (4) (V) is reduced to (IV) by heating with the addn. of carbon material (VI) and (5) (IV) produced is used in the step (2).</p> <p>(III) and (IV) are recovered and recirculated. As (VI), coal, coke, natural gas, methane, etc. are used. (4pp42) ...</p>	

J54110166

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—110166

⑪Int. Cl.²

識別記号

⑫日本分類

庁内整理番号

⑬公開 昭和54年(1979)8月29日

B 01 D 53/34

1 0 8

13(7) A 11

6675—4D

B 01 D 53/14

13(7) B 611

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭排ガスの同時脱硫脱硝法

⑯発明者 高木均

⑰特 願 昭53—16610

⑱出 願 昭53(1978)2月17日

⑲発明者 北村武統

倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

⑳出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜一丁目2番6号

明 細 書

1 発明の名称

排ガスの同時脱硫脱硝法

2 特許請求の範囲

- 1 硫黄酸化物および窒素酸化物を含む排ガスを第一鉄キレート錯体を含有する吸収液で洗浄し、排ガス中の硫黄酸化物および窒素酸化物を同時に吸収除去する方法において、(a)上記吸収液の一部もしくは全量を抜き出し、これに硫化アルカリを添加し、反応させ、吸収液中の第二鉄キレート錯体を第一鉄キレート錯体に還元せしめ、生成した硫黄を分離回収した後、該母液を吸収液として循環使用する工程と、(b)上記吸収液の一部を抜き出し、硫酸を添加し、反応させ、吸収液中のチオ硫酸アルカリを酸分解し、生成する硫黄および遊離したキレート剤を分離回収した後、該母液から同時に生成する亜硫酸ガスを回収し、さらには該母液を濃縮もしくは冷却することにより硫酸アルカリを析出させ分離回収する工程と、(c)上記分離回収した硫酸アルカリ

の一部もしくは全量に炭素質物質を添加した後、700℃以上に加熱し、該硫酸アルカリを硫化アルカリへ還元再生する工程から成り、再生した硫化アルカリを前記(a)工程へ循環使用することを特徴とする排ガスの同時脱硫脱硝法。

- 2 (b)工程で回収した硫黄、キレート剤および硫酸アルカリを分離した後の母液を、(a)工程における反応液中、もしくは反応済液中に加え、キレート剤と該母液中の鉄イオンを反応させ、鉄キレート錯体を再生した後、該混合液中から硫黄を分離回収する特許請求の範囲第1項記載の排ガスの同時脱硫脱硝法。

a 発明の詳細な説明

本発明は、硫黄酸化物(以下SO_xと記す)および窒素酸化物(NO_x)を含む排ガスの処理方法に関するものであり、さらに詳細には第一鉄キレート錯体を含有する水溶液を吸収液として使用する湿式同時脱硫脱硝方法において、吸収液中の第二鉄キレート錯体を硫化アルカリを用いて第一鉄キレート錯体に還元再生し、さらには吸収液中に生

生するチオ硫酸アルカリ等のイオウ酸化物を有効に処理し、有用な資源として回収する方法に関するものである。

近年、ボイラー等の工業燃焼設備から排出される燃焼排ガス中に含まれる SO_x および NO_x は重大な大気汚染源であり、これらを除去することは重要な課題となつている。従来これらの有害ガスを除去する方法は多数提案されている。例えば、湿式同時脱硫脱硝方法の一つとして第一鉄キレート錯体を含有する水溶液を吸収液として使用する方法が広く知られている。しかしながら、この方法を工業的に実施する場合、排ガス中の酸素等により、 NO_x の吸収活性を有する第一鉄キレート錯体が酸化され、 NO_x 吸収活性を全く有しない第二鉄キレート錯体となるため、長時間運転することができない。この改良方法の一つとして、本発明者らは先に、吸収液中に生成した第二鉄キレート錯体を、硫化アルカリ（以下 M_2S と記す、 M はアルカリ金属を示す）を用いて第一鉄キレート錯体へ還元再生する方法を見出し、特許出願した。

キレート錯体は、第一鉄化合物、例えば硫酸第一鉄を水に溶解して生成する第一鉄イオンにアミノポリカルボン酸等のキレート剤を配位させて形成される錯体イオンまたはその水溶性塩である。尚第二鉄キレート錯体を使用した場合も、本発明の方法により、第一鉄キレート錯体が生成するため同等の効果を得ることができる。またキレート剤としては、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸（ EDTA ）、ニトリロトリ酢酸（ NTA ）またはそれらのアルカリ塩が特に有効である。 M_2S としては Na_2S 、 K_2S 等が効果的である。

本発明においては、第一鉄キレート錯体を含有する吸収液を用いて、この吸収液に排ガス中の SO_x および NO_x を接触吸収させた後、該吸収液の一部もしくは全量へ M_2S を添加し、反応させ、吸収液中の第二鉄キレート錯体を第一鉄キレート錯体へ還元させ、生成した硫黄を分離回収した後、その母液は吸収液として循環使用することができる。このとき、 M_2S による還元反応と同時に、吸収液中の亜硫酸イオンが M_2S と反応し、 $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_3$ が生成す

特開昭54-110166(2)

本発明者らは、さらにこの方法を検討、研究した結果、吸収液中に副生蓄積するチオ硫酸アルカリ（ $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）、および硫酸アルカリ（ M_2SO_4 ）等のイオウ酸化物を有効かつ経済的に処理し、還元剤としての M_2S を回収し、さらには有用な資源としての元素硫黄を取得する方法を見出した。

即ち、本発明は SO_x および NO_x を含む排ガスを、第一鉄キレート錯体を含有する吸収液で洗浄し、排ガス中の SO_x および NO_x を同時に除去する方法において、吸収液中の第二鉄キレート錯体を M_2S を用いて第一鉄キレート錯体へ還元再生し、吸収液中に副生する $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を硫酸酸性下で分解した後、元素硫黄および同時に分解析出するキレート剤を分離し、さらには分解生成した M_2SO_4 を晶析分離した後、この M_2SO_4 に炭素質物質を加えて700℃以上の温度で還元して M_2S を回収し、還元剤として循環使用することとを特徴とする排ガスの同時脱硫脱硝法に関するものである。

以下本発明について詳細に説明する。

本発明において、吸収剤として使用する第一鉄

るため、吸収液の一部へ硫酸を添加反応させ、 $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を酸分解し、 M_2SO_4 、亜硫酸ガスおよび元素硫黄とすることができる。この反応は常温、酸性下においても十分進行し、又この反応と同時に鉄キレート錯体が分解し、キレート剤が遊離する。そのため、反応済液から、元素硫黄およびキレート剤を分離回収し、さらに亜硫酸ガスを回収した後、該反応済液を濃縮および／もしくは冷却することにより、 M_2SO_4 の結晶を析出させる。そして、その母液は吸収液として循環使用することができる。回収した元素硫黄とキレート剤の混合物から、キレート剤を分離する方法としては、そのキレート剤がアルカリ水溶液へ溶解するため、その混合物を吸収液中の第二鉄キレート錯体の M_2S による還元反応液、もしくはその反応済液中へ添加し、キレート剤を溶解し、溶解しない元素硫黄を分離することができる。又、上記 M_2SO_4 を析出した母液中には鉄イオンを含むため、その母液も同時に、上記キレート剤の溶解工程へ混合し、鉄キレート錯体を再生することが好ましい。以上の方法を取

ることにより、純粋な元素硫黄が回収され、かつ吸収液中の鉄キレート錯体を損うことなく運転することができる。

一方、上記の析出した M_2SO_4 には微粉炭等の炭素質物質を添加混合し、700℃以上に加熱することにより、 M_2SO_4 を還元し、 M_2S として回収することができる。この M_2SO_4 の還元に使用する炭素質物質としては、例えば石炭、コークス、ペトロコークス等の、灰分含量が少なく、比較的安価な還元剤が好ましく、天然ガス、メタンおよび一酸化炭素等の物質、さらにはパルプ蒸解機渣等も含まれる。この M_2SO_4 の還元工程における加熱方法としては、外部加熱の方法も可能であるが、添加された炭素質物質の一部を酸素含有ガス、例えば空気を吹き込み、部分燃焼させることにより700℃以上、好ましくは850～1000℃の温度に加熱することが経済的にも有利な方法である。なお、この還元工程において生成するガスは高温であり、これを用いて還元される M_2SO_4 の結晶を乾燥処理することにより、あらかじめ結晶水

および付着水を除去した後、還元処理することが熱効率上からも有利な方法である。

生成した M_2S は高温の熔融状態であり、かつ炭素質物質からの灰分等の固形物を含むため、水中に急冷溶解した後、伊通等の方法により固形物を除去し、水溶液の状態で先の吸収液中の第二鉄キレート錯体の還元工程へ循環使用することが好ましい。このとき、 M_2S の一部は水和し、 MHS となるが、その還元作用は M_2S と同等の効果を有するものである。

このように、本発明の方法は、 SO_x 、 NO_x を含む排ガスを処理して、直接元素硫黄を回収することができる方法であり、かつ還元剤として使用する M_2S を、系内で再生し循環使用することのできるすぐれた排ガス処理のクローズド・システムを提供するものである。

以下に本発明を図面の実施例を用いて具体的に説明する。本発明の方法は、この実施例に限定されず、本発明の目的の範囲内において考慮される種々の変形方法が含まれることは言うまでもない。

図面は、本発明による排煙脱硫脱硝同時処理の工程を示す系統図である。この工程図において石炭燃焼ボイラーからの排ガスはプレスクラバーにおいて除塵された後、経路1から吸収塔2へ導かれ、経路8からの吸収液と向流接触し、排ガス中の SO_x および NO_x が吸収除去された後、浄化ガスとして経路4から排出される。燃焼排ガスの組成は NO_x 600 ppm、 SO_2 2200 ppm、 O_2 5%、 CO_2 12%、水分9%、残りは N_2 であつた。又吸収液には鉄-EDTA錯体を0.2 mol/l含む水溶液を使用し、そのpHは6～6.5、温度55～60℃であつた。吸収塔における脱硫率は99%以上、脱硝率は85～90%であつた。

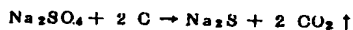
吸収塔からの吸収液の一部は経路5から還元反応槽6へ送られ、経路7からの Na_2S 水溶液、経路16からの元素硫黄とEDTAの混合物、および経路28からの鉄イオンを含む液が添加混合される。運転開始時は経路7より Na_2S が加えられる。一定時間反応した後、経路8から分離器9へ送られ、遊離した元素硫黄を分離し、経路10から排

出した後、その母液は再生液吸収液として、経路11から、吸収塔2へ循環使用される。

さらに、吸収液の一部は経路12から分解反応槽18へ送られ、経路14から硫酸が加えられ、pH 0.5～1.0とされ、吸収液中の $Na_2S_2O_3$ の分解、およびEDTAの析出が行われる。反応液は分離器15へ送られ、析出した元素硫黄とEDTAの混合物は、経路16から前記還元反応槽6へ送られ、その母液は経路17から SO_2 回収塔18へ送られる。 SO_2 回収塔では80～100℃に加熱され、経路19から SO_2 が回収される。尚、回収された SO_2 は酸化され、硫酸として再び使用することができる。 SO_2 の回収された液は経路20から晶析槽21へ送られ、蒸発晶析法により Na_2SO_4 を晶析させた後、分離器22へ送られ、晶析した Na_2SO_4 を分離し、その母液は経路28から還元反応槽6へ送られる。晶析した Na_2SO_4 は経路24から乾燥機25へ送られ、経路81からの還元炉29で生成した高温ガスにより、付着水および結晶水を除去された後、経路26から還元炉29へ

送られる。

経路 26 からの Na_2SO_4 には、経路 28 から完全な還元を行うために化学量論的に必要な炭素量の約 1.5 倍に相当する微粉炭及び混合物の溶融点を下げるために Na_2CO_3 を加え十分混合した後、還元炉 29 へ送られる。還元炉 29 では 850 ~ 950 °C に加熱され、又この温度を維持するため経路 80 より空気を導入して加えられた微粉炭の一部を燃焼することにより、次の還元反応が行われる。



還元反応および微粉炭の部分燃焼により生成する高温のガスは経路 81 から乾燥機 25 へ送られる。又還元反応により生成した Na_2S を含む溶融混合物は、経路 82 から抜き出され、冷却溶解槽 88 へ仕込まれ、経路 84 からの水が加えられ、冷却溶解されて生成する Na_2S 水溶液は、経路 85 から戸過器 86 へ送られ、灰分および未反応微粉炭等を分離し経路 87 から排出する。不溶解物が除去された Na_2S 水溶液は経路 7 から、還元反応槽 6 へ循環使用される。

特開昭54-110166(4)

以上の説明から明らかなように、本発明の方法を実施することにより、燃焼排ガス中の SO_x 、 NO_x は同時に除去され、元素硫黄および還元剤としての M_2S を回収することが可能であり従つて本発明は経済的にも、又公害対策的にも極めて効用の大なるものと言える。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明になる排煙脱硫脱硝同時処理の工程を示す系統図である。

2 吸収塔	6 還元反応槽
9 分離器	18 分解反応槽
15 分離器	18 SO_2 回収塔
21 晶析槽	22 分離器
25 乾燥機	29 還元炉
88 冷却溶解槽	84 戸過器

特許出願人 旭化成工業株式会社

図 面

